

Reducing residual monomer content in aqueous polymer dispersion

Publication number: DE19741187

Publication date: 1999-03-25

Inventor: RUPANER ROBERT DR (DE); BAUER GERHARD DR (DE); LAWRENZ SVEN (DE); HEIBEL CLAUDIA DR (DE); DOBBELAAR JOHANNES DR (DE)

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:


- International: C08F6/00; C08F6/00; (IPC1-7): C08F6/06

- European: C08F6/00D

Application number: DE19971041187 19970918

Priority number(s): DE19971041187 19970918

Also published as:

 WO9914249 (A1)
EP1023335 (A1)
US6444760 (B1)
EP1023335 (A0)
EP1023335 (B1)[Report a data error here](#)**Abstract of DE19741187**

The residual monomer content of aqueous polymer dispersions is reduced by further treatment with an initiator system containing a peroxide, a saturated alpha - hydroxycarboxylic acid and, optionally, multivalent ions of a variable-valency metal. A method for reducing the residual monomer content in aqueous polymer dispersions comprises post-treatment by addition of an initiator system essentially containing: (a) 0.01-5 wt% (based on total amount of monomers used to make the dispersion) of a compound of formula: $R<1>-O-O-R<2>$ (a1), and/or a compound which liberates hydrogen peroxide (H_2O_2) in aqueous medium (a2); (b) 0.01-30 wt% alpha -hydroxy- carboxylic acid with no polymerisable carbon-carbon double bonds or a salt thereof, and (c) 0-1000 ppm multivalent metal ions of variable valency. $R<1>$ and $R<2>$ = H, 1-8 C alkyl or 6-12 C aryl, at least one of these groups being H;

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 41 187 A 1**

⑥ Int. Cl.⁸:
C 08 F 6/06

⑲ Aktenzeichen: 197 41 187.8
⑳ Anmeldetag: 18. 9. 97
㉑ Offenlegungstag: 25. 3. 99

⑰ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑳ Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

⑳ Erfinder:
Rupaner, Robert, Dr., 67158 Ellerstadt, DE; Bauer,
Gerhard, Dr., 69469 Weinheim, DE; Lawrenz, Sven,
68161 Mannheim, DE; Heibel, Claudia, Dr., 69469
Weinheim, DE; Dobbelaar, Johannes, Dr., 67157
Wachenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤ Verfahren zur Verminderung des Restmonomergehalts in wässrigen Polymerdispersionen
- ⑥ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur effektiven Verminderung der Restmonomerenmenge in einer wässrigen Polymerdispersion durch Nachbehandlung der Dispersion, ggf. unter Druck, mit einem Initiatorsystem aus a) einem Hydroperoxid, Wasserstoffperoxid oder einer Persäure und b) einer α -Hydroxycarbonsäure wie Weinsäure, oder einem Salz davon.

DE 197 41 187 A 1

DE 197 41 187 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung des Restmonomerengehalts von wässrigen Polymerdispersionen durch chemische Nachbehandlung mit einem speziellen Redoxinitiatorsystem.

Wässrige Polymerdispersionen enthalten nach ihrer Herstellung durch radikalische Polymerisation oder Copolymerisation neben einem Polymer-Feststoffanteil von 30 bis 75 Gew.-% aufgrund der unvollständigen Polymerisation der eingesetzten Monomeren in der radikalischen Hauptpolymerisation, die meist bis zu einem Monomerenumsatz von 95 und bevorzugt von 98-99 Gew.-% geführt wird, noch einen unerwünschten Anteil an ungebundenen freien Monomeren ("Restmonomere"). Aus meist toxikologischen Gründen fordert der Markt wässrige Polymersysteme mit einem niedrigen Gehalt an niedermolekularen Bestandteilen bei gleichbleibenden Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften.

Eine physikalische Desodorierung einer monomerenhaltigen Polymerdispersion zur Verminderung des Restmonomergehalts stellt oft hohe Anforderungen an die Prozesstechnik und die Stabilität der Polymerdispersionen, weshalb eine allgemeine Anwendbarkeit nicht gegeben ist.

Es sind Methoden bekannt, durch Zusatz von Nucleophilen, die mit den Monomeren Additionsprodukte bilden, den Gehalt an Restmonomeren in wässrigen Polymersystemen zu vermindern. So ist z. B. aus der US-A 4 278 582 der Zusatz von Amino- oder Thiolverbindungen zu Styrol-Butadien-Acrylnitril-Copolymerisationsdispersionen und aus der GB 1 272 584 der Zusatz von Hydrazin bekannt, um den Monomerengehalt zu reduzieren. Nachteilig ist bei diesen Methoden, daß die Addukte bildenden Agentien meist im Überschuß zugesetzt werden müssen, daß die Agentien oft Elektrolyte sind oder als flüchtige Bestandteile in den Polymerdispersionen verbleiben. Auch kann in manchen Fällen (vgl. z. B. DE-A 29 19 096) ein Teil der mit den Monomeren gebildeten Addukte wieder in die Ausgangsstoffe zerfallen, was den Gehalt an Restmonomeren wieder ansteigen läßt.

Es ist auch bekannt, bei Polymerisationstemperatur nach Zusatz von Initiatoren eine Nachbehandlung zur Verminderung des Gehalts an Restmonomeren durchzuführen, wozu besonders Redoxinitiatoren Verwendung finden. Hierbei kommt der Art des verwendeten Reduktionsmittels im Redox-Initiatorsystem besondere Bedeutung zu. Aus der EP-A 379 892 sowie der DE-A 38 34 734 ist die Verwendung von Rongalit C (Na-Salz der Hydroxymethylsulfonsäure) als Reduktionskomponente im Redox-Initiatorsystem für eine solche Nachbehandlung bekannt. Nachteilig ist, daß sich während der Nachpolymerisationsreaktion leicht Formaldehyd bildet. Bei der Verwendung von Acetonbisulfit als Reduktionsmittel dafür, wie es in der US-A 4360632 und DE-A 44 19 518 beschrieben ist, kann während der Reaktion wieder Aceton freigesetzt werden. Die DE-A 44 35 422 empfiehlt für die Nachpolymerisation von Polymerdispersionen Redoxinitiatoren mit Formamidinsulfonsäure als Reduktionskomponente. Nachteilig ist jedoch deren beschränkte Wasserlöslichkeit sowie die Unbeständigkeit von dessen wässrigen Lösungen im Kontakt mit Luft, was deren technische Handhabung erschwert. Die Verwendung von reduzierenden Zuckern wie Glukose, von Ascorbinsäure oder Isoscorbinsäure als Komponente in den Redoxinitiatoren kann zu Verfärbungen führen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Verminderung des Restmonomerengehalts in wässrigen Polymersystemen zu erreichen, ohne daß es zur Bildung von weiteren flüchtigen Bestandteilen oder Geruchsträgern kommt. Außerdem soll die Verminderung des Restmonome-

rengehalts ohne Bildung von Mikrokoagulat erfolgen und sich leicht technisch nutzen lassen, z. B. auch in konzentrierten Systemen.

Es wurde nun gefunden, daß sich der Gehalt an Restmonomeren in wässrigen Polymerdispersionen wirksam vermindern läßt, wenn man die Nachbehandlung der Restmonomere enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen unter Erhitzen und Zugabe eines Redoxinitiatorsystems durchführt, das im wesentlichen besteht aus

a) 0,01 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge,

a1) einer Verbindung R^1-OO-R^2 , worin R^1 und R^2 Wasserstoff, eine C_1-C_8 Alkyl- oder C_6-C_{12} -Arylgruppe bedeuten und gleich oder verschieden sein können, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest von R^1 und R^2 Wasserstoff ist, und/oder

a2) einer in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid freisetzenden Verbindung, und

b) 0,01 bis 30, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge, einer organischen α -Hydroxycarbonsäure, wobei die Hydroxygruppe bevorzugt Teil einer Hydroxymethin-Gruppe ($CH(OH)$) ist und die Säure keine polymerisierbare olefinisch ungesättigte C-C-Doppelbindung enthält, (oder einem Salz davon),

c) 0 bis 1000, bevorzugt ≤ 100 ppm, insbesondere 10 bis 100 ppm, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendete Gesamtmonomerenmenge, eines mehrwertigen Metallions, das seine Wertigkeitsstufe ändern kann.

Als α -Hydroxycarbonsäuren (Reduktionsmittelkomponente) sind insbesondere aliphatische Hydroxycarbonsäuren mit bevorzugt 2 bis 8 C-Atomen geeignet, wie Glykolsäure (Hydroxyessigsäure), Glyoxylsäurehydrat (Dihydroxyessigsäure), Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure), Glycerinsäure (2,3-Dihydroxypropionsäure), Äpfelsäure (2-Hydroxybernsteinsäure) oder Tartronsäure (2-Hydroxymalonsäure). Bevorzugt ist die Verwendung von Weinsäure.

Beide Antipoden und das Racemat sind gleichermaßen wirksam. Das erfindungsgemäße chemische Desoxiorientierungssystem zeichnet sich dadurch aus, daß bei seiner Zugabe bei geeigneten Reaktionsbedingungen eine Verminderung der olefinisch ungesättigten Verbindungen (Restmonomeren) bewirkt wird, ohne daß weitere flüchtige Verbindungen als Nebenprodukt entstehen oder infolge eines Elektrolyt-Zusatzes Koagulat gebildet wird.

Das Oxydationsmittel des Redox-Initiatorsystems (Komponente a) soll in der Lage sein, Radikale zu bilden. In einer weiteren Ausführungsform kann die Kombination von Oxydationsmittel und Reduktionsmittel auch ganz oder teilweise durch eine Persäure ersetzt werden. Als Oxydationsmittel im Redoxsystem findet bevorzugt Wasserstoffperoxid Verwendung, ferner Kaliumperoxid, Natriumperoxid, Natriumperborat sowie weitere in Wasser Wasserstoffperoxid bildende Vorstufen. Als geeignete Oxydationsmittel seien auch *tert*-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Ammonium-, Kalium- oder Natriumpersulfat, Peroxydischwefelsäure und deren Salze, Ammonium-, Kalium- oder Natriumperphosphat oder -diperphosphat, Kaliumpermanganat und andere Salze von Persäuren genannt. Als besonders wirksam hat sich als Initiatorsystem die Kombination von Weinsäure und Wasserstoffperoxid mit Eisen(II)-sulfat als Katalysator erwiesen.

Die Menge an zugesetztem Redoxinitiatorsystem liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 10, insbesondere 0,01

bis 5 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere.

Im allgemeinen ist das zur erfindungsgemäßen Nachbehandlung verwendete Redox-Initiatorsystem von dem für die Hauptpolymerisation der Monomeren verwendeten Initiatorsystem verschieden.

Die Komponenten des erfindungsgemäß verwendeten Initiatorsystems werden zweckmäßigerweise zur Nachbehandlung der, ggf. unter Druck, auf ca. 20 bis 150 und insbesondere auf 60 bis 120°C erhitzten Polymerdispersion unter Rühren während eines Zeitraums von 1/2 bis 5 Stunden allmählich gleichzeitig oder nacheinander zudosiert, wobei im letzten Fall bevorzugt zuerst das Oxydationsmittel zugesetzt wird. Die Zugabe der Initiatorbestandteile kann z. B. von oben, unten oder durch die Seite des Reaktors erfolgen. Als Rührer sind dabei Anker- und Blattrührer bevorzugt. Bevorzugt haben dabei die dispergierten Polymeren eine Teilchengröße von 50 bis 400 nm und eine monomodale oder breite Verteilung.

Wie angegeben, können die bei der Nachbehandlung der Polymerdispersionen zugesetzten Initiatorsysteme auch mehrwertige Metallionen enthalten, die ihre Wertigkeitsstufe ändern können. Diese wirken katalytisch und unterstützen Elektronenübertragungsreaktionen. Sehr geeignet dafür sind Eisen-, Kupfer-, Mangan-, Vanadin-, Nickel-, Cer-, Chrom-, Platin- und Palladiumionen, von denen Eisen- und Manganionen bevorzugt sind. Ein Zusatz von Basen ist oft zweckmäßig, um den pH-Wert der Polymerdispersion auf einen geeigneten Wert einzustellen. Geeignete Basen sind Natronlauge, Ammoniakwasser und Triethanolamin. Bevorzugt liegt der pH-Wert der Polymerdispersion bei der erfindungsgemäßen Nachbehandlung kleiner als 8, bevorzugt zwischen 5 und 7. Der pH-Wert kann im Prinzip auch im basischen Bereich liegen, was aber mit Nachteilen verbunden ist. So ist Wasserstoffperoxid im basischen Bereich instabil, die Säure liegt in Salzform und somit ausschließlich in der Wasserphase vor, und die katalysierenden Metallionen werden in schwerlösliche Hydroxide oder Hydroxokomplexe überführt. Die Einstellung höherer pH-Werte ist somit nur unter speziellen Voraussetzungen, z. B. unter komplexierenden Bedingungen, sinnvoll.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Dispersionen von Copolymerisaten von Acrylaten und Methacrylaten (Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit C₁-C₁₂-Alkanolen, insbesondere C₁-C₈-Alkanolen, wobei Methyl-, Ethyl-, n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat und -methacrylat besonders bevorzugt sind), von Styrol wie Styrol-Butadien- oder Styrol-(Meth)Acrylester-Copolymerisaten und Vinylacetat-Copolymerisaten wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten. Neben den Hauptmonomeren können die für die Polymerisation verwendeten Monomerenmischungen auch in kleineren Mengen, bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% der Gesamtmonomerenmenge, polare Monomere wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Maleinsäure oder deren Anhydrid oder Hydroxyalkyl(meth)acrylate enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäß nachbehandelten wässrigen Polymerisationsdispersionen ist dem Fachmann bekannt (vgl. z. B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, 659 ff. (1957); D.C. Blackley in High Polymer Latexes, Vol. 1, 35 ff. (1966); F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymere, Springer-Verlag Berlin (1969)). Sie erfolgt durch Emulsionspolymerisation der olefinisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines bevorzugt wasserlöslichen Polymerisationsinitiators, insbesondere eines Redox-Initiators, sowie in Gegenwart von Emulgatoren und ggf. Schutzkolloiden und üblichen weiteren Zusatzstoffen. In der Regel erfolgt hierbei der Zusatz der Mo-

nomeren durch kontinuierlichen Zulauf. Als Initiator ist die Verwendung von Peroxodischwefelsäure und/oder deren Salzen in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, bevorzugt. Die Polymerisa-

tionstemperatur beträgt im allgemeinen 20 bis 150 und bevorzugt 60 bis 120°C. Die Polymerisation findet ggf. unter Druck statt. Als Emulgatoren werden insbesondere anionische Emulgatoren allein oder im Gemisch mit nichtionischen Dispergiernmitteln in einer Menge von insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-% der Gesamtmonomerenmenge verwandt.

Die erfindungsgemäße Nachbehandlung der wässrigen Polymerdispersion zur Verminderung des Restmonomerengehalts erfolgt insbesondere, nachdem die Gesamtmonomerenmenge in der Hauptpolymerisation zu mindestens 95 und bevorzugt zu mindestens 98 bis 99 Gew.-% umgesetzt wurde. Die Verhältnisse bei der Hauptpolymerisation und bei der Nachbehandlung sind im allgemeinen verschieden. Während bei der Hauptpolymerisation bei hoher Konzentration an Monomeren und wachsenden und somit immer hydrophober werdenden Oligomerradikalen der Radikaleintritt in die Dispersionspartikel leicht erfolgt, wird dieser bei der Nachbehandlung aufgrund der geringen Monomerkonzentration und mangels wachsender und so immer hydrophober werdender Oligomerradikale sehr schwierig. Ein Radikalerfall bei der Nachbehandlung in der Wasserphase der Dispersion ist wenig wirkungsvoll für die gewünschte Minderung von hydrophoben Restmonomeren, da die Radikale bei Fehlen von wasserlöslichen Restmonomeren überwiegend zu unreaktiven Produkten kombinieren oder durch Nebenreaktionen verbraucht werden. Wegen des grundsätzlichen Unterschiedes zwischen Hauptpolymerisation und Nachbehandlung sei nur kurz auf den die Hauptpolymerisation betreffenden relevanten Stand der Technik eingegangen.

So nennt die PCT-Anmeldung WO 95/30697 Persäuren als geeignet, in radikalischen (Haupt-)Polymerisationen als Polymerisationsregler zu fungieren. In der DE-A 30 37 967 wird Ameisensäure als Kettenübertragungsmittel bei der Lösungspolymerisation von wasserlöslichen Monomeren beschrieben, also deren Einsatz bei der (Haupt-)Lösungspolymerisation zur Absenkung des Molekulargewichts empfohlen. Eine solche Aufgabe stellt sich bei der erfindungsgemäßen Nachbehandlung überhaupt nicht. Aus der DE-A 37 18 520 ist ferner bekannt, zur Herstellung von Lösungsmitteln für die Emulsionspolymerisation von Monomeren als Initiatoren eine Kombination von Wasserstoffperoxid mit Milchsäure zu verwenden. Danach werden die Restmonomeren und vorhandene Lösungsmittel durch Destillation entfernt. In der EP-A 249786 wird die Verwendung einer Initiatorlösung von Wasserstoffperoxid und Isoascorbinsäure zur Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril beschrieben. Die erhaltenen Emulsionscopolymerisate werden danach fünf Stunden lang mit Natronlauge bei 185°C im Autoklaven zu wasserlöslichen Copolymerisaten hydrolysiert. In der JP-A 08127605 wird in der Hauptpolymerisation mit Wasserstoffperoxid und Weinsäure initiiert, in der Nachbehandlung werden aber Restmonomere mit 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid abgereichert. In der DE-A 37 18 520 wird in der Hauptpolymerisation mit Wasserstoffperoxid und Milchsäure initiiert, in der Nachbehandlung werden die Restmonomeren aber mit einer Kombination von tert-Butylperoxid und dem Na-Salz der Hydroxymethansulfonsäure abgereichert. Der genannte Stand der Technik legt eine Verwendung der erfindungsgemäßen Initiatorsysteme für eine Nachbehandlung einer Polymerdispersion zur Verminderung von Restmonomeren in keiner Weise nahe.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Restmonomerwerte (in ppm) wurden gaschromatographisch er-

mittelt.

Die Ermittlung des Feststoffgehalts (FG) wurde nach Eintrocknen gravimetrisch bestimmt. Der LD-Wert ist die Lichtdurchlässigkeit einer 0,01 gew.-%igen Probe der entsprechenden Polymerdispersion der Schichtdicke von 25 mm im Vergleich zu reinem Wasser. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht.

Beispiel 1

Durch radikalische Hauptpolymerisation wurde mit Natriumperoxodisulfat als Initiator eine wäßrige Polymerdispersion aus einer Mischung der folgenden Zusammensetzung hergestellt: 250 g n-Butylacrylat, 230 g Styrol, 10 g Acrylsäure, 4 g Styrol-Saatstex (34%ig in Wasser, Teilchengröße ca. 30 bis 35 nm, 0,5 g Natriumlaurylsulfat (15%ig in Wasser), 2 g Dowfax 2A1, 2 g Natriumperoxodisulfat, 480 g Wasser. In der Hauptpolymerisation wurde die Monomerenemulsion 3 1/2 Stunden als Zulauf in den Reaktor gegeben und anschließend eine Stunde bei der Polymerisationstemperatur von 80°C auspolymerisiert. Es wurde eine Copolymerisatdispersion mit einem Feststoffgehalt von 51% erhalten, die einen pH-Wert von 3,4 aufwies. Sie hatte einen Restmonomerengehalt von 5726 ppm n-Butylacrylat und 449 ppm Styrol.

Erfindungsgemäße Nachbehandlung: Bei der Nachbehandlung wurde die Polymerdispersion mit Eisen(II)-sulfat-Lösung (0,01%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendete Gesamtmonomerenmenge) versetzt und mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Dann wurden die beiden Redox-Komponenten (a) eine 20-%ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationsmittel und b) eine 30-%ige wäßrige Weinsäurelösung als Reduktionsmittel bei 85°C getrennt mit einer Zulaufgeschwindigkeit von 10 ml pro Stunde in die Polymerdispersion eindosiert. Nach drei Stunden Zulauf beider Redoxkomponenten wurde eine Verminderung des Restmonomerengehalts auf 63 ppm n-Butylacrylat (99% Verminderung, bezogen auf den Eingangswert) und 5 ppm Styrol (99% Verminderung, bezogen auf den Eingangswert) erzielt.

Beispiel 2

Durch radikalische Hauptpolymerisation mit 0,3 g Natriumperoxodisulfat und 0,4 g Ascorbinsäure und 0,01 g Eisen(II)-sulfat wurde eine wäßrige Polymerdispersion aus einer Mischung der folgenden Zusammensetzung hergestellt: 440 g n-Butylacrylat, 50 g Acrylnitril, 13 g Acrylsäure, 2,5 g Natronlauge (25%ig in Wasser), 10 g Emulgator Em1, und 13 g Emulgator Em2 und 980 g Wasser. Emulgator Em1 war eine 20-%ige Lösung eines mit 25 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Octylphenols, Emulgator Em2 war ein neutralisiertes sulfatiertes, mit 25 Mol Ethylenoxid ethoxyliertes Nonylphenol.

Die durch 3,5 stündigen Monomerenemulsionszulauf und einstündiger Nachreaktion bei der Polymerisationstemperatur von 85°C hergestellte Polymerdispersion hatte einen Feststoffgehalt von 54% und einen Restmonomerengehalt von 9609 ppm n-Butylacrylat und 360 ppm Acrylnitril. Der pH-Wert liegt bei 7.

Erfindungsgemäße Nachbehandlung: Bei der Nachpolymerisation (chemischen Desodorierung) wurden die beiden Redox-Komponenten a) eine 10-%ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung sowie b) eine 22-%ige wäßrige Weinsäurelösung getrennt mit einer Zulaufgeschwindigkeit je Zulauf von 10 ml/Stunde bei einem pH-Wert von 7 und einer Temperatur von 85°C in die $1,8 \times 10^{-4}$ mol/l. Eisen(II)-sulfat-hal-

tige Polymerdispersion eindosiert. Nach 3 Stunden Zulauf von beiden Komponenten wurde eine Verringerung des Restmonomerengehalts auf 47 ppm n-Butylacrylat (99,5% Verminderung, bezogen auf den Eingangswert) und 5 ppm Acrylnitril (98,6% Verminderung, bezogen auf den Eingangswert) ermittelt.

Beispiel 3

Durch radikalische Hauptpolymerisation mit Natriumperoxodisulfat als Initiator wurde eine Butadien, Styrol, Acrylsäure, sowie Emulgator und Wasser enthaltende Mischung in eine wäßrige Polymerdispersion überführt, die einen Restmonomerengehalt von 1533 ppm Styrol aufwies.

Erfindungsgemäße Nachbehandlung: Bei der Nachbehandlung wurden die beiden Redox-Komponenten (a) eine 10-%ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und b) eine 22-%ige wäßrige Weinsäurelösung mit einer Zulaufgeschwindigkeit von je 10 ml/Stunde bei einem pH-Wert von 7 und bei 85°C in die $1,8 \times 10^{-4}$ mol/l. Eisen(II)-sulfathaltige Polymerdispersion eindosiert. Nach 3 Stunden Zulauf der beiden Komponenten wurde eine Verminderung des Restmonomeren-Styrol auf 5 ppm (99,7% Verminderung, bezogen auf den Eingangswert) erzielt. Die Restmenge an Acrylsäure lag unterhalb der Nachweisgrenze (<10 ppm).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wäßrigen Polymerdispersionen durch Nachbehandlung mit einem Initiatorsystem, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nachbehandlung in der wäßrigen Polymerdispersion unter Zugabe eines Initiatorsystems durchführt, das im wesentlichen umfaßt

a) 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge,

a1) eine Verbindung R^1OOR^2 ,
wobei R^1 und R^2 Wasserstoff, eine C_1 - C_2 Alkyl- oder eine C_6 - C_{12} -Arylgruppe bedeuten und gleich oder verschieden sein können, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest von R^1 und R^2 Wasserstoff ist, und/oder
a2) eine in wäßrigem Medium Wasserstoffperoxid freisetzende

b) 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge, einer organischen α -Hydroxycarbonsäure, die keine polymerisierbare olefinisch ungesättigte C-C-Doppelbindung enthält, oder einem Salz davon, und

c) 0 bis 1000 ppm, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge, eines mehrwertigen Metallions, das seine Wertigkeitsstufe ändern kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung b) teilweise oder ganz durch ein Salz davon ersetzt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) Wasserstoffperoxid ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppe der α -Hydroxycarbonsäure Teil einer Hydroxymethin-Gruppe ($CH(OH)$) ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die α -Hydroxycarbonsäure Weinsäure oder ein Salz davon ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-

che, dadurch gekennzeichnet, daß man als mehrwertige Metallionen Fe^{2+} - oder Mn^{2+} -Ionen verwendet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -